







# **PCT**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference pf-3197	FOR FURTHER ACTION	ON Preliminary	eation of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No.	International filing date (d	ay/month/year)	Priority date (day/month/year)
PCT/JP2003/009052	16 July 2003 (16	.07.2003)	16 July 2002 (16.07.2002)
International Patent Classification (IPC) or H01L 29/78, 21/336, 21/316	national classification and IP	C	
Applicant	NEC CORPOR	ATION	
and is transmitted to the applicant at the applicant of t	f 7 sheets, incomined by ANNEXES, i.e., sheets or this report and/or sheets ce Administrative Instructions	luding this cover sets of the descriptiontaining rectifications under the PCT).	national Preliminary Examining Authority sheet. on, claims and/or drawings which have been ations made before this Authority (see Rule
3. This report contains indications rel			
Basis of the report			
II Priority			
_ <u> </u>	t of opinion with regard to no	ovelty, inventive s	tep and industrial applicability
IV Lack of unity of ir	ivention		
V Reasoned stateme	nt under Article 35(2) with re anations supporting such stat	egard to novelty, is ement	nventive step or industrial applicability;
VI Certain document	s cited		
VII Certain defects in	the international application		
VIII Certain observation	ons on the international appli	cation	
Date of submission of the demand	Г	ate of completion	of this report
16 July 2003 (16.07	.2003)	30	March 2004 (30.03.2004)
Name and mailing address of the IPEA/JI	, А	authorized officer	
Facsimile No.	т	elephone No.	i



Internatio. ap	plication No.
70 CM/T	DO000 10000 5

# PCT/JP2003/009052

I. Basis	of the rep	oort	
1. With	regard to	the elements of the international application:*	
	the inter	national application as originally filed	Į
	the desc	ription:	
		1-31	, as originally filed
	pages		, filed with the demand
	pages	, filed with the letter of	
	the clain	ne:	
	pages	1-3, 5-25, 27-68	, as originally filed
	pages	, as amended (togethe	
	pages		, filed with the demand
	pages	4, 26 , filed with the letter of	19 December 2003 (19.12.2003)
$\square$	the drav	vinos:	
	pages	1/16-16/16	, as originally filed
1	pages		, filed with the demand
	pages	, filed with the letter of	
l г	the seave	nce listing part of the description:	
▎╚	pages	noe noting part of the description.	as originally filed
	pages		
	pages	, filed with the letter of	
the i Thes	nternation se element the lang the lang or 55.3 h regard iminary e	to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the internation was carried out on the basis of the sequence listing:  ned in the international application in written form.	which is: Rule 23.1(b)).  ry examination (under Rule 55.2 and/
╽╚	filed to	gether with the international application in computer readable form.	
		ed subsequently to this Authority in written form.	
		ned subsequently to this Authority in computer readable form.	
	interna	tatement that the subsequently furnished written sequence listing does not attached the subsequently furnished.	
		atement that the information recorded in computer readable form is identical urnished.	al to the written sequence listing has
4. 🛛	The an	nendments have resulted in the cancellation of:	
		the description, pages	
	$\boxtimes$	the claims, Nos. 69-71	
		the drawings, sheets/fig	
5.	This re	port has been established as if (some of) the amendments had not been made, the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**	since they have been considered to go
in t	his repor 70.17).	sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invi t as "originally filed" and are not annexed to this report since they do	not contain amendments (Rule 70.16
** Any	replacen	ent sheet containing such amendments must be referred to under item $\it 1$ and an	nexed to this report.
L			

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

Internati pplication No.
PCT/JP 03/09052

V.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
	citations and explanations supporting such statement

1.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	9,12-17,19-28,31-33,35-37,39,40,45,46,51-54,56- 64, 67	YES
		Claims	1-8,10,11,18,29,30,34,38,41-44,47- 50,55,65,66,68	NO
	Inventive step (IS)	Claims	9, 22-28, 59-64	YES
	mveniave step (10)	Claims	1-8, 10-21, 29-58, 65-68	NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-68	YES
		Claims		. NO

#### 2. Citations and explanations

- Document 1: JP 2001-332547 A (Toshiba Corporation), 30

  November 2001, paragraphs [0011] to [0026];

  [0063] to [0070]; figs. 3, 5 and 9
- Document 2: US 2001/0023120 A (Yoshitaka Tsunashima), 20 September 2001, paragraphs [0134] to [0143]; fig. 8
- Document 3: JP 2002-184773 A (NEC Corporation), 28 June 2002, entire text; fig. 3
- Document 4: JP 62-118559 A (NEC Corporation), 29 May 1987, entire text
- Document 5: JP 58-93331 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 3 June 1983, entire text

The inventions set forth in claims 1 to 8, 10, 11, 18, 29, 30, 34, 38, 41-44, 47-50, 55, 65, 66 and 68 are disclosed in document 1, and therefore lack novelty and do not involve an inventive step.

The inventions set forth in claims 19 to 21 and 56 to 58 do not involve an inventive step in the light of documents 1 and 2. Document 2 sets forth a method of forming a gate insulating film comprising a metal silicate film, wherein a metal film is formed on top of a silicon oxide film, and after heating, the unreacted metal area is

removed. It would be easy for a person skilled in the art to conceive of applying the technique set forth in document 2 to the invention set forth in document 1, in order to obtain a gate structure with the desired characteristics.

The inventions set forth in claims 12, 31, 45 and 67 do not involve an inventive step in the light of documents 1 and 3. Document 3 sets forth a method of forming an insulating film with a high dielectric constant, wherein a silicon oxide film is formed on a substrate, metal is formed on top of said silicon oxide film, which is then heated to form an insulating film. In this method, the partial pressure of residual oxygen is controlled in order to control the thickness of the silicon oxide film formed on the substrate interface. In the invention set forth in document 1, metal is formed on a silicon oxide film then heated to form an insulating film with a high dielectric constant, therefore the invention set forth in document 1 is understood to also address the problem of controlling the thickness of a silicon oxide film formed at a substrate interface.

It would therefore be easy for a person skilled in the art to employ the technique set forth in document 3 in the invention set forth in document 1, taking said problem into account. Moreover, the values could be optimized by trial and error by a person skilled in the art, therefore specifically limiting these values lacks critical significance.

The inventions set forth in claims 13 and 46 do not involve an inventive step in the light of document 1. It is a known technique in common practice to heat a substrate when forming a film on said substrate, therefore it would be easy for a person skilled in the art to employ

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

the aforementioned commonly practiced technique in the invention set forth in document 1 in order to control the reaction between the silicon oxide film and the metal film, to form an insulating film with the desired characteristics.

The inventions set forth in claims 14 to 17 and 51 to 54 do not involve an inventive step in the light of document 1. In the invention set forth in document 1, the thickness of a silicon oxide film formed on top of a substrate and the thickness of a metal film formed on top of said silicon oxide film are design features, and could be optimized through trial and error by a person skilled in the art in order to form an insulating film with the desired characteristics, therefore specifically delimiting these thicknesses is not critically significant.

The invention set forth in claims 32 and 33 does not involve an inventive step in the light of documents 1 and 4. Document 4 sets forth a technique of forming a silicon nitride film between a metal oxide film and a polycrystalline silicon electrode in order to prevent reactions at the interface between a polycrystalline silicon electrode and a metal oxide layer. It would therefore be easy for a person skilled in the art to employ the technique set forth in document 4 in the invention set forth in document 1, in order to prevent a reaction between the gate electrode and the gate insulating film.

The invention set forth in claims 39 and 40 does not involve an inventive step in the light of documents 1 and 5. Document 5 sets forth a technique of forming a metal silicate film by reacting a silicon oxide film with metal in a reducing atmosphere. It would be easy for a person

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

skilled in the art to employ the technique set forth in document 5 in the invention set forth in document 1 in order to obtain a metal silicate film with the desired characteristics.

The invention set forth in claims 35 to 37 does not involve an inventive step in the light of document 1. In the invention set forth in document 1, the thickness of the silicate layer and the thickness of the layer which does not include metal elements are design features, and could be optimized by trial and error by a person skilled in the art in order to form an insulating film having the desired characteristics, therefore it would be easy for a person skilled in the art to stipulate the relationship of the size of these film thicknesses. Moreover, specifically delimiting these film thicknesses lacks critical significance.

With regard to the inventions set forth in claims 9, 22 to 28 and 59 to 64, none of the documents cited in the international search report sets forth a gate insulating film structure, wherein a composition of a metal element in the thickness direction of the film has a composition modulation which is low in the lowermost part and uppermost part in the proximity of the silicon area, and high in the central part, and said feature would not be obvious to a person skilled in the art.



Internation application No.

PCT/JP2003/009052

ain published documents (R	tule 70.10)				
Application No. Patent No.	Publication dat (day/month/yea	te ar)	Filing date (day/month/year)		Priority date (valid claim) (day/month/year)
JP 2003-158262 A	30 May 2003 (30.0	05.2003)	22 November 2001 (22	.11.2001)	
[EX]					
·					
on-written disclosures (Rule					of written disclosure
on-written disclosures (Rule Kind of non-written d			written disclosure nonth/year)	referring	of written disclosure to non-written disclosure (day/month/year)
				referring	to non-written disclosure
				referring	to non-written disclosure
				referring	to non-written disclosure
Kind of non-written d				referring	to non-written disclosure
Kind of non-written d	isclosure I			referring	to non-written disclosure
Kind of non-written d	isclosure I			referring	to non-written disclosure
Kind of non-written d	isclosure I			referring	to non-written disclosure
Kind of non-written d	isclosure I	(day/n	nonth/year)	referring	to non-written disclosure (day/month/year)
Kind of non-written d	isclosure I	(day/n		referring	to non-written disclosure
Kind of non-written d	isclosure I	(day/n	nonth/year)	referring	to non-written disclosure (day/month/year)

#### 特 許 協 力 条 約

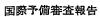
PCT

# 国際予備審査報告

REC'D 15 APR 2004

(法第12条、法施行規則第56条) [PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 PF-3197	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。
国際出願番号 PCT/JP03/09052	国際出願日 (日.月.年) 16.07.2003 優先日 (日.月.年) 16.07.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl' H01L29/	78, H01L21/336, H01L21/316
出願人 (氏名又は名称) 日本電気株式会社	
2. この国際予備審査報告は、この表紙 × この国際予備審査報告には、M	
3. この国際予備審査報告は、次の内名 I × 国際予備審査報告の基礎 II 優先権 II 新規性、進歩性又は産業 IV 発明の単一性の欠如	字を含む。
国際予備審査の請求事を受理した日 16.07.2003	国際予備審査報告を作成した日 30.03.2004
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区領が関三丁目4番	特許庁審査官(権限のある職員) 4L 3239 大嶋 洋一 電話番号 03-3581-1101 内線 3462



国際出願番号 PCT/JP03/09052

I.	国際予備審查報	報告の基礎 			
,	この国際予備? 応答するため! P C T規則70.	に提出された差し替え月	替類に基づいて作成され 用紙は、この報告書によ -	れた。(法第6条(PC おいて「出願時」とし、	T14条)の規定に基づく命令に 本報告むには添付しない。
	出願時の国際	祭出願書類			
X	明細醬 明細醬 明細醬	第 <u>1-31</u> 第	ページ、 	出願時に提出されたも 国際予備審査の請求書	
×	請求の範囲 請求の範囲 請求の範囲	第1-3, 5-25, 27-68 第	項、 項、 	出願時に提出されたも PCT19条の規定に	基づき補正されたもの
	請求の範囲	第 4,26		国際予備審査の請求售 19.12.2003	と共に提出されたもの _ 付の書簡と共に提出されたもの
×	図面 図面 図面	第1/16~16/16 第 第	ページ <del>/図</del> 、 ページ/図、 ページ/図、		
	明細書の配列	列表の部分 第 列表の部分 第 列表の部分 第	ページ、 ページ、 ページ、	出願時に提出されたも 国際予備審査の請求書	
2	上記の出願書類	. 頃の言語は、下記に示す	場合を除くほか、この	D国際出願の官語である。	3
-	L記の書類は、	下記の言語である	語である	5.	
	PCT規	のために提出されたP 則48.3(b)にいう国際公 審査のために提出され	※開の言語	う翻訳文の言語 は55.3にいう翻訳文の言	許
3. 3	この国際出願に	は、ヌクレオチド又はア	「ミノ酸配列を含んで⊅	6り、次の配列表に基づ	き国際予備審査報告を行った。
[ [ [	この国際出願後に出願後に出願後に書の提出	、この国際予備審査(1 提出した審面による配3 があった る配列表に記載した配3	磁気ディスクによる配 または調査)機関に提 または調査)機関に提 列表が出願時における	出された書面による配列 出された磁気ディスクに 国際出願の開示の範囲を	
<b>4.</b> 有	があった。	•		•	
* · * * * · * · * · · · · · · · · · · ·	明細事 明細事 請求の範囲 図面	を 完の書類が削除された 第 第69-71 図面の第	。 ページ 項 ペーシ	<i>&gt;</i> ∕⊠	
5.	れるので、そ	葡審査報告は、補充欄に との補正がされなかった ける判断の際に考慮しな	ものとして作成した。	(PCT規則70.2(c) :	施囲を越えてされたものと認めら この補正を含む差し替え用紙は上

#### 国際予備審查報告

#### 国際出願番号 PCT/JP03/09052

V.	新規性、進 文献及び説	歩性又は産業上の利用可能性についての法第 明	12条	(PCT35条(2))	に定める見解、	それを裏付け	ナる
1.	見解						
	新規性(N	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		9, 12-17, 19-28, 31-3 56-64, 67	33, 35-37, 39, 40 <u>,</u>	45, 46, 51-54	<u>.</u> 有 有
				1-8, 10, 11, 18, 29, 3	0, 34, 38, 41–44,	47-50, 55	無
		<b>請求</b>	の範囲	65, 66, 68			_無
	進歩性(I	S) 請求	の範囲	9, 22-28, 59-64			有
		請求	の範囲	1-8, 10-21, 29-58, 6	5-68		_無
	産業上の利	]用可能性(IA) 請求	の範囲	1-68			有
		請求	の範囲				無

#### 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP 2001-332547 A (株式会社東芝), 2001.11.30, 段落番号【0011】-【0026】, 【0063】-【0070】, 図3, 図5, 図9

文献2:US 2001/0023120 A

(Yoshitaka Tsunashima), 2001.09.20, 段落番号【0134】~【0143】, 図8

文献3: JP 2002-184773 A (日本電気株式会社), 2002.06.28, 全文, 図3

文献4: JP 62-118559 A(日本電気株式会社),

1987.05.29,全文

文献5:JP 58-93331 A(東京芝浦電気株式会社),

1983.06.03,全文

請求の範囲1-8、10、11、18、29、30、34、38、41-44、47-50、55、65、66、68に係る発明は、文献1に記載されているので、新 規性、進歩性を有しない。

請求の範囲19-21,56-58に係る発明は、文献1と文献2によって、進歩性を有しない。文献2には金属シリケート膜からなるゲート絶縁膜を形成する方法に おいて、シリコン酸化膜上に金属膜を形成し、熱処理を行った後、未反応の金属領域を除去する技術が開示されている。文献1に記載された発明においても、所望の特性のゲート構造を得るために、文献2に開示された技術を採用することは、当業者が容 易になし得たことである。

				L		
VI.	ある種の引用文献					
·1.	ある種の公表された文書(PCT	規則70.10)				
	出願番号 特許番号		公知日 . 月. 年)	出願日 (日.月.年)	優先日	(有効な優先権の主張) (日.月.年)
	JP 2003-158262 A 「EX」	30	. 05. 2003	22. 11. 200	1	
				,		
		9				
2.	書面による開示以外の開示(PC	T規則70.9)				· ·
<b>1</b>	<b>ド面による開示以外の開示の種類</b>		る開示以外の開え (日.月.年)	示の日付 書面		外の開示に言及している  付(日. 月. 年)
<b>4</b>	ド面による開示以外の開示の種類 			示の日付 書面		
Ē	*面による開示以外の開示の種類			示の日付 <b>書面</b> (		
· 包	*面による開示以外の開示の種類 ────			示の日付 書面(		
<b></b>	をある関示以外の関示の種類			示の日付 書面		
# T	*面による開示以外の開示の種類			示の日付 書面(		
***	*面による開示以外の開示の種類			示の日付 書面(		
**************************************	を			示の日付 書面		
\$ t	*面による開示以外の開示の種類			示の日付 書面		
**************************************	を面による開示以外の開示の種類 			示の日付 書面		
\$ 1	を面による開示以外の開示の種類 			京の日付 書面		



補充欄(いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

#### 第 V.2 欄の続き

請求の範囲12、31、45、67に係る発明は、文献1と文献3によって、進歩性を有しない。文献3には、基板上にシリコン酸化膜を形成し、該シリコン酸化膜上に金属を形成し、熱処理を行って高誘電率膜絶縁膜を形成する方法において、基板界面に形成されるシリコン酸化膜の膜厚を制御するために、残留酸素分圧を制御する技術が開示されている。文献1に記載された発明においても、シリコン酸化膜上に金属を形成し、熱処理を行って高誘電率絶縁膜を形成しているから、基板界面に形成されるシリコン酸化膜の膜厚を制御する課題を有しているものと認められる。

るシリコン酸化膜の膜厚を制御する課題を有しているものと認められる。 したがって、文献1に記載された発明において、前記課題に配慮して、文献3に開示された技術を採用することは、当業者が容易になし得たことである。そして、その値は当業者が実験的に最適化し得るものであるから、その値を具体的に限定することに、臨界的意義は認められない。

請求の範囲13、46に係る発明は、文献1によって、進歩性を有しない。基板上に膜を形成する際に基板を昇温させることは慣用技術であるから、文献1に記載された発明において、シリコン酸化膜と金属膜の反応を制御し、形成される絶縁膜を所望の特性とするために、上記慣用技術を採用することは、当業者が容易になし得たことである。

請求の範囲14-17、51-54に係る発明は、文献1によって、進歩性を有しない。文献1に記載された発明において、基板上に形成するシリコン酸化膜の膜厚および該シリコン酸化膜上に形成する金属膜の膜厚は設計的事項であって、所望の特性を有する絶縁膜を形成するために当業者が実験的に最適化し得るものであるから、それらの膜厚を具体的に限定することに、臨界的意義は見出せない。

請求の範囲32、33に係る発明は、文献1と文献4によって、進歩性を有しない。文献4には、多結晶シリコン電極と金属酸化膜の界面の反応を防ぐために、金属酸化膜と多結晶シリコン電極との間にシリコン窒化膜を形成する技術が開示されている。したがって、文献1に記載された発明において、ゲート電極とゲート絶縁膜の反応を防ぐために、文献4に開示された技術を採用することは、当業者が容易になし得たことである。

請求の範囲39、40に係る発明は、文献1と文献5によって、進歩性を有しない。文献5には、還元性雰囲気でシリコン酸化膜と金属を反応させて金属シリケート膜を形成する技術が開示されている。文献1に記載された発明において、所望の特性の金属シリケート膜を得るために、文献5に開示された技術を採用することは、当業者が容易になし得たことである。

請求の範囲35-37に係る発明は、文献1によって、進歩性を有しない。文献1に記載された発明において、シリケート層の膜厚および金属元素を含まない層の膜厚は設計的事項であって、所望の特性を有する絶縁膜を形成するために当業者が実験的に最適化し得るものであるから、それらの膜厚の大小関係を規定することは、当業者が容易になし得たことである。また、それらの膜厚を具体的に限定することに、臨界的意義は見出せない。

請求の範囲9、22-28、59-64に係る発明について、ゲート絶縁膜構造において、膜の厚さ方向で金属元素の組成が、シリコン領域近傍の最下部および最上部で低く、中央部で高い組成変調を有するものとすることは、国際調査報告に記載されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

#### 請求の範囲

- 1. 導電領域をシリコン領域から電気的に絶縁する絶縁膜構造を含む半導体装置であって、前記絶縁膜構造は前記シリコン領域上且つ前記導電領域下に延在し、 更に前記絶縁膜構造は少なくとも一種類の熱拡散された金属元素を含むシリコン酸 化物からなる少なくとも1つのシリケート領域を含む半導体装置。
- 2. 前記シリケート領域における前記少なくとも一種類の金属元素の濃度分布は、熱拡散に由来する分布である請求項1記載の半導体装置。
- 3. 前記絶縁膜構造は、前記少なくとも一種類の金属元素を含まないシリコン酸化物からなる少なくとも1つのシリコン酸化物領域と、前記少なくとも一種類の金属元素の濃度が高い少なくとも1つの金属リッチ領域と、前記シリコン酸化物領域と前記金属リッチ領域との間に位置し且つ前記金属リッチ領域より前記少なくとも一種類の金属元素の濃度が低い前記少なくとも1つのシリケート領域とを含む請求項1記載の半導体装置。
- 4. (補正後) 前記シリケート領域は、前記少なくとも一種類の金属元素の組成が、前記金属リッチ領域に近づくにつれ増加し且つ前記シリコン酸化物領域に近づくにつれ減少し、一方、シリコンの組成が、前記金属リッチ領域に近づくにつれ減少し且つ前記シリコン酸化物領域に近づくにつれ増加する組成変調を有する請求項1記載の半導体装置。
- 5. 前記金属リッチ領域は、シリコンを含まない金属酸化物からなる請求項3 記載の半導体装置。

- 20. 前記未反応金属領域は、フッ酸溶液及びアンモニア過酸化水素水溶液の少なくともいずれか1つで除去される領域からなる請求項19記載の半導体装置。
- 21. 前記絶縁膜構造は、前記未反応金属領域が存在しない状態での熱処理に起因し改質された膜質を有する請求項19記載の半導体装置。
- 22. 前記絶縁膜構造は、前記少なくとも一種類の熱拡散された金属元素を含むシリコン酸化物からなる第一のシリケート領域と、該第一のシリケート領域より上に位置し且つ前記少なくとも一種類の熱拡散された金属元素を含むシリコン含有絶縁物からなる第二のシリケート領域とを少なくとも含む請求項1記載の半導体装置。
- 23. 前記シリコン含有絶縁物は、シリコン酸化膜、シリコン酸窒化膜、シリコン窒化膜、及びこれらのうち少なくとも2つの積層構造体のいずれか1つからなる請求項22記載の半導体装置。
- 24. 前記第一のシリケート領域は、上表面に接する金属層から熱拡散された前記少なくとも一種類の金属元素を含む下地シリコン酸化膜からなり、前記第二のシリケート領域は、下表面に接する前記金属層から熱拡散された前記少なくとも一種類の金属元素を含むシリコン含有絶縁物のキャップ層からなる請求項22記載の半導体装置。
- 25. 前記キャップ層の膜厚が 1nm 以下である請求項24記載の半導体装置。
- 26. (補正後) 前記キャップ層の膜厚が 0.5nm 以下である請求項 24記載の半導体装置。
- 27. 前記絶縁膜構造は、膜の厚さ方向でのシリコンの組成が、前記シリコン領

半導体装置の製造方法。

68. 前記シリコン領域はシリコン基板からなり、前記導電領域はゲート電極からなり、前記絶縁膜構造はゲート絶縁膜からなる請求項38記載の半導体装置の製造方法。

- 69. (削除)
- 70. (削除)
- 71. (削除)